

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-130406

(43)公開日 平成10年(1998)5月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18 C F G
B 2 9 C 65/00		B 2 9 C 65/00
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10
// B 2 9 K 79:00		
B 2 9 L 9:00		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-289660

(22)出願日 平成8年(1996)10月31日

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72)発明者 三木 規彦

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 越後 良彰

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 ポリイミドシートの製造方法

(57)【要約】

【課題】 力学的強度が高く、厚でのポリイミドシートを容易に製造することができるポリイミドシートの製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリアミド酸とこのポリアミド酸と強く溶媒和しない溶媒とよりなるポリアミド酸溶液からポリアミド酸シートを成形し、得られたシートの片面または両面に、水溶性アルコール系化合物、水、同一分子内にエーテル基とアルコール性水酸基を有する水溶性化合物から選ばれる1種類以上の溶媒を塗布し、シート同士を重ね合わせて加圧接着し、イミド化する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド酸とこのポリアミド酸と強く溶媒和しない溶媒とよりなるポリアミド酸溶液からポリアミド酸シートを成形し、得られたシートの片面または両面に、水溶性アルコール系化合物、同一分子内にエーテル基とアルコール性水酸基を有する水溶性化合物及び水から選ばれる1種類以上の溶媒を塗布し、シート同士を重ね合わせて加圧接着し、イミド化することを特徴とするポリイミドシートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリイミドシートの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】芳香族ポリイミドは、耐熱性、機械的特徴、電気的特徴などに優れており、フィルムや成形体の原料として有用であることが知られている。

【0003】従来ポリイミドフィルムは、ジャーナルオブポリマーサイエンス、マクロモレキュラーレビュー(Journal of Polymer Science, Macromolecular Reviews)第11巻(1976)第199～205頁に示されるように、ポリアミド酸をN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンのようないわゆる非プロトン系極性溶媒に溶解し、これを基板上に流延して溶媒を除去し、イミド化することにより製造されていた。

【0004】例えば、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DADE)とピロメリット酸二無水物(PMDA)より製造されるポリイミドからは、優れた耐熱性を有する透明なフィルムが得られ、このフィルムは電気絶縁用途などに幅広く使用されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来、厚みの大きいポリイミドシートを製造する場合、その形状に一段で成形することは困難であり、ポリアミド酸溶液を複数回塗工して得たポリアミド酸シートを焼成、イミド化するしか方法が無く、複数のポリイミドフィルムを接着してポリイミドシートを得ることは、ポリイミドが化学的にも不活性であることから難しかった。

【0006】特公平6-23338号公報に示されるように、ポリイミドの接着には熱可塑性ポリイミドを用い\*

\*る、特開平3-205474号公報に示されるようにポリアミド酸とビスマレイミドなどの混合物を接着剤として用いる、また特開昭51-92895号公報に示されるようにポリアミド酸に官能基を導入するなど、接着剤として特に接着するポリイミドと類似した構造のポリマーを用いる必要がある。更には接着のための加熱工程が必要となる、あるいはポリマーに何らかの化学的処理を施すことが必要となる等、厚いシートを得るには工程が煩雑となり、得られるシートは高価なものとなった。また、シート間に接着層が残留するため力学物性の低下が起こる等の問題もあった。

【0007】このような状況に鑑み、本発明の課題は、力学的強度が高く、厚でのポリイミドシートを容易に得ることができるポリイミドシートの製造方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の溶媒を用いて作成したポリアミド酸シートの片面または両面に特定の溶媒を塗布した上、ポリアミド酸シートを重ね合わせ加圧接着し、それをイミド化することで、力学的強度が高く、厚でのポリイミドシートが容易に得られることを見だし、本発明に到達した。

【0009】すなわち、本発明の要旨は、ポリアミド酸とこのポリアミド酸と強く溶媒和しない溶媒とよりなるポリアミド酸溶液からポリアミド酸シートを成形し、得られたシートの片面または両面に、水溶性アルコール系化合物、同一分子内にエーテル基とアルコール性水酸基を有する水溶性化合物及び水から選ばれる1種類以上の溶媒を塗布し、シート同士を重ね合わせて加圧接着し、イミド化することを特徴とするポリイミドシートの製造方法である。

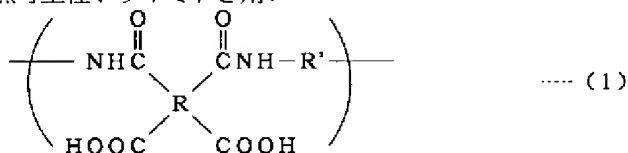
## 【0010】

【発明の実施の形態】以下本発明について詳細に説明する。

【0011】本発明においてポリアミド酸とは一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸のホモポリマーまたはコポリマーをいう。

## 【0012】

## 【化1】



【0013】式中、Rは少なくとも一つの炭素6員環を含む4価の芳香族残基を示し、4価のうちの2価ずつは対をなし、炭素6員環の隣接する炭素原子に結合していることを特徴とする。Rの具体例としては次のようなも※50

※のが挙げられる。

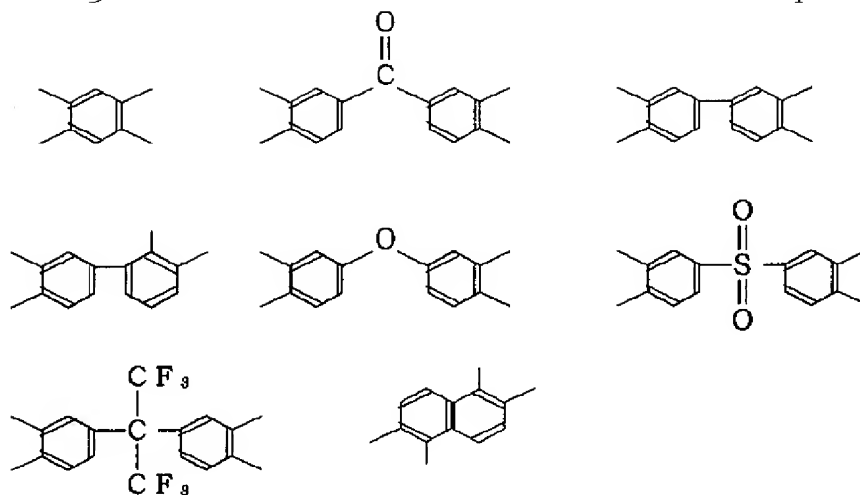
## 【0014】

## 【化2】

(3)

3

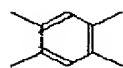
4



【0015】特に、Rとしては次のものが好ましい。

【0016】

【化3】



\*【0017】また、R' は1～4個の炭素6員環を持つ2価の芳香族残基を示す。R' の具体例としては次のようなものが挙げられる。

【0018】

\*20 【化4】



【0022】

【数1】

$$\text{溶媒和指数} = \frac{A - (0.06 \times 5000)}{(0.06 \times 5000)}$$

【0023】本発明において、ポリアミド酸溶液に用いる溶媒はポリアミド酸と強く溶媒和しないものであり、溶媒和指数は0.35未満、好ましくは0.3以下であるものを用いる。ポリアミド酸と強く溶媒和しない溶媒としては、溶媒固有の性質である双極子モーメントが3.0デバイ以下の溶媒が好ましく用いられる。このような溶媒としては、水溶性エーテル系化合物、水溶性アルコール系化合物、水溶性ケトン系化合物及び水から選ばれる混合溶媒、また同一分子内にエーテル基とアルコール性水酸基を有する化合物が好ましく用いられる。水溶性エーテル系化合物、水溶性アルコール、水溶性ケトン及び水から選ばれる混合溶媒の組み合わせとしては、水溶性エーテル系化合物と水、水溶性エーテル系化合物と水溶性アルコール、水溶性ケトンと水の組み合わせが特に好ましい。混合比率としては水溶性エーテル系化合物と水の場合は96:4~79:21、水溶性エーテル系化合物と水溶性アルコールの場合は90:10~56:44、水溶性ケトンと水の組み合わせの場合は90:10~40:60（いずれも重量比）が好ましい。

【0024】水溶性エーテル系化合物としては、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、トリオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。特に好ましくはTHFである。

【0025】水溶性アルコール系化合物としては、例えば、メタノール（MeOH）、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、tert-ブチルアルコール、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、グリセリン、2-エチル-2-（ヒドロキシメチル）-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール等が挙げられる。

【0026】特に好ましくは、メタノール、エタノールである。

【0027】水溶性ケトン系化合物としては、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられるが、特にアセトンが好ましい。

【0028】同一分子内にエーテル基とアルコール性水酸基を有する水溶性化合物としては、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-（メトキシメトキシ）エトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノ

ール、2-ブトキシエタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコール等が挙げられる。特に好ましくは、2-メトキシエタノール、テトラヒドロフルフリルアルコールである。

【0029】また、本発明において非プロトン系極性溶媒とは、ジャーナルオブポリマーサイエンス、マクロモレキュラーレビュー（Journal of Polymer Science, Macromolecular Reviews）第11巻（1976）第164頁、表2に記されているようなN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド（DMSO）などの双極子モーメントが約3.0デバイ以上の極性を有する溶媒をさし、従来ポリイミドフィルムは、これらの溶媒にポリアミド酸を溶解し、これを基板上に流延して溶媒を除去し、イミド化することにより製造されていた。

【0030】本発明においては、ポリアミド酸溶液は、先に述べたポリアミド酸と強く溶媒和しない溶媒中でテトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させることにより得たポリアミド酸溶液を用いることが好ましい。この方法によると、所定の濃度のポリアミド酸溶液を得ることができる。また、ポリアミド酸溶液として、他の方法で得たポリアミド酸を、前記ポリアミド酸と強く溶媒和しない溶媒に溶解したものを用いてもよい。

【0031】ポリアミド酸溶液中のポリアミド酸の濃度としては0.1~60重量%が好ましく、より好ましくは5~20重量%である。0.1重量%未満では粘度が低く、60重量%を超えると粘度が高く、流延塗工に適さない。

【0032】本発明においてポリイミドシートを得るには、まずポリアミド酸溶液を基板上に塗工・乾燥の工程を1回以上施行した後、基板より剥離してポリアミド酸シートを作製し、必要ならば適宜所定の金型により目的とする形状に成形する。

【0033】このときのポリアミド酸シートの厚さとしては、10μm以上が好ましく、100μm以上がより好ましい。更に好ましくは従来の方法では得にくい200μm以上である。

【0034】ポリアミド酸シート同士を接合をする際には、前記のようにして得られたポリアミド酸シートの片面または両面に、前記した水溶性アルコール系化合物、同一分子内にエーテル基とアルコール性水酸基を有する水溶性化合物及び水から選ばれる1種類以上の溶媒を塗布し、シート同士を重ね合わせて加圧接合することにより所定の形状の厚でのポリアミド酸シートを得る。

【0035】加圧接合する際の圧力としては10~2000kg/cm<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは50~2000kg/cm<sup>2</sup>である。10kg/cm<sup>2</sup>未満では

熱処理後の剥離強度が低く実用には適さず、 $2000 \text{ kg/cm}^2$ を超えるとポリアミド酸シートを変形、破壊してしまう。

【0036】このように加圧接着して得られたシートを窒素などの不活性ガス雰囲気下で $300^\circ\text{C}$ 以下で、焼成型を用いて9～60時間適宜加熱処理し、ポリイミドシートを得る。

【0037】ポリイミドシートの厚さは前記ポリアミド酸シートの積層枚数により、調節することができる。

【0038】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこの実施例によってなんら制限を受けるものではない。

【0039】実施例1、比較例1

0.21の三口フラスコにTHF 96 gとMeOH 24 gを加え混合し、そこへ4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DADE) 10.03 gを添加し、溶解させた。そこへピロメリット酸二無水物(PMDA)を11.15 g添加し重合反応させ、一定時間攪拌することによりポリアミド酸(PMDA-DADE) 15重量%\*20

\*溶液を得た。

【0040】こうして得たポリアミド酸溶液を、ガラス基板上に一回の塗工厚みが $250 \mu\text{m}$ になるように、安田精機(株)製オートマチックフィルムアプリーターを用いて塗工速度35.2 mm/秒で塗工後、30分間室温乾燥するといった工程を10回繰り返すことにより、厚さが $300 \mu\text{m}$ のポリアミド酸シートを得た。

【0041】上述のようにして得られたポリアミド酸シートの表面にMeOHを塗布し、その上に他の同型のポリアミド酸シートを重ね $50 \text{ kg/cm}^2$ の圧力で接着させて厚でのポリアミド酸シートを得た。

【0042】得られたポリアミド酸シートを窒素雰囲気下で $60^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ へ40時間かけ昇温、イミド化し、厚さ $550 \mu\text{m}$ のポリイミドシートを得た。このポリイミドシートの力学的特性を表1に示す。

【0043】また、多重塗工のみで得た厚さ $550 \mu\text{m}$ のポリイミドシートの力学的特性を比較例1として表1に示す。

【0044】

【表1】

	弾性率( $\text{kg/cm}^2$ )	強度( $\text{kg/cm}^2$ )	伸び(%)
実施例1 (多重塗工+接着)	205	9.9	36.5
比較例1 (多重塗工のみ)	210	10.1	35.1

【0045】実施例2

接着の際、塗布する溶媒をエチルアルコールとした以外は実施例1と同様の操作により、ほぼ同じ厚さのポリイミドシートを得ることができた。

【0046】実施例3

接着の際、塗布する溶媒を水とした以外は実施例1と同様の操作により、ほぼ同じ厚さのポリイミドシートを得ることができた。

【0047】実施例4

接着の際、塗布する溶媒をポリエチレングリコールとした以外は実施例1と同様の操作により、ほぼ同じ厚さのポリイミドシートを得ることができた。

【0048】比較例2

重合の際にNMPを用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、ポリアミド酸(PMDA-DADE) 15重量%のNMP溶液を得た。こうして得たポリアミド酸溶液を、ガラス基板上に一回の塗工厚みが $250 \mu\text{m}$ になる様、安田精機(株)製オートマチックフィルムアプリーターを用いて塗工速度35.2 mm/秒で塗工後、 $80^\circ\text{C}$ 、30分間の乾燥を施す操作を8回繰り返すことにより、厚さが $300 \mu\text{m}$ のポリアミド酸シートを得た。

【0049】これに水溶性アルコール系化合物、水から選ばれる1種以上の溶媒を各種塗布したが、いずれの溶

※媒を塗布しても得られたポリアミド酸シートを加圧接着することはできなかった。

【0050】比較例3

比較例1と同様に、ポリアミド酸PMDA-DADE 15重量%のNMP溶液から、ポリアミド酸シートを得た。こうして得たシートにNMPを塗布することにより $50 \text{ kg/cm}^2$ の圧力で加圧接着することができた。

【0051】こうして得られた実施例1のものとほぼ同じ厚さの接着物を実施例と同様にしてイミド化させたとこ極めて脆いポリイミドシートしか得られなかった。

【0052】比較例4

実施例1と同様の操作により、ポリアミド酸PMDA-DADE 15重量%(THF/MeOH)溶液から、厚さが $300 \mu\text{m}$ のポリアミド酸シートを得た。

【0053】上記のようにして得られたポリアミド酸シートを、コルゲート成形した後、接着面にアセトン塗布した上、他の同型あるいは平面状ポリアミド酸シートと $50 \text{ kg/cm}^2$ の圧力で加圧成形したが、ポリアミド酸シートは接着しなかった。

【0054】比較例5

実施例1と同様の操作により、ポリアミド酸PMDA-DADE 15重量%(THF/MeOH)溶液から、厚さが $300 \mu\text{m}$ のポリアミド酸シートを得た。

【0055】上記のようにして得たシートにNMPを塗

布することにより、 $50\text{ kg/cm}^2$  の圧力で加圧接着することができた。

【0056】こうして得られた実施例1のものとほぼ同じ厚さの接着物を実施例と同様にしてイミド化させたところ極めて脆いポリイミドシートしか得られなかった。

【0057】

【発明の効果】本発明は以上のように構成されているので、力学的強度が高く、厚でのポリイミドシートを容易に製造することができる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C O S L 79:08

**PAT-NO:** JP410130406A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 10130406 A  
**TITLE:** PREPARATION OF  
POLYIMIDE SHEET  
**PUBN-DATE:** May 19, 1998

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
MIKI, NORIHIKO	
ECHIGO, YOSHIAKI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
UNITIKA LTD	N/A

**APPL-NO:** JP08289660

**APPL-DATE:** October 31, 1996

**INT-CL (IPC):** C08J005/18 , B29C065/00 ,  
C08G073/10



## **ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a process for preparing a polyimide sheet which has high mechanical strength and can easily prepare a thick polyimide sheet.

**SOLUTION:** A polyamic acid solution comprising a polyamic acid and a solvent having no high solvation against the polyamic acid is formed into a polyamic acid sheet. One side or both sides of the sheet is coated with at least one solvent selected from among a water-soluble alcoholic compd., water, and a water-soluble compd. having in the same molecule an ether group and an alcoholic hydroxyl group. A plurality of such sheets are put on top of the other, followed by press bonding and imidation.

**COPYRIGHT:** (C)1998,JPO